

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. Juni 2005 (30.06.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/058789 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 53/06**, C23C 18/12
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/014275
- (22) Internationales Anmeldedatum: 15. Dezember 2004 (15.12.2004)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 103 60 046.9 18. Dezember 2003 (18.12.2003) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]**; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WITTENBECHER, Lars** [DE/DE]; G 7, 18, 68159 Mannheim (DE). **LANG, Heinrich** [DE/DE]; Am Zeltrain 6a, 09125 Chemnitz (DE). **SHEN, Yingzhong** [CN/CN]; Room 51-404, Weigang Xi 2#, Nanjing 210016 (CN).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COPPER (I) FORMATE COMPLEXES

(54) Bezeichnung: KUPFER(I)FORMIATKOMPLEXE

(57) Abstract: Copper (I) formate complexes of general formula $L_nCu(HCOO) \cdot x COOH$ are decomposed in order to separate metallic copper, wherein x is a number from 0 to 10, n amounts to, 2, 3 or 4 and the n ligands L represent, independent of one another, one of the following ligands: a phosphane of formula $R^1R^2R^3P$; a phosphite of formula $(R^1O)(R^2O)(R^3O)P$; an isocyanide of formula R^1-NC ; an alkene of general formula $R^1R^2C=CR^3R^4$; or an alkyne of general formula $R^1C=CR^2$; wherein R^1 , R^2 , R^3 and R^4 represent, independent of one another, hydrogen, a linear or branched, optionally partly or fully fluorinated alkyl, aminoalkyl, alkoxyalkyl, hydroxialkyl, phosphinoalkyl or aryl radical having up to 20 carbon atoms, with the exception of triphenylphosphino-copper (I) formate and 1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethane-copper (I) formate.

(57) Zusammenfassung: Kupfer(I)formiatkomplexe der allgemeinen Formel $L_nCu(HCOO) \cdot x HCOOH$, wobei x eine Zahl von 0 bis 10 ist, n 1, 2, 3 oder 4 beträgt und die n Liganden L unabhängig voneinander jeweils einen der folgenden Liganden bedeuten: ein Phosphan der Formel $R^1R^2R^3P$; ein Phosphit der Formel $(R^1O)(R^2O)(R^3O)P$; ein Isocyanid der Formel R^1-NC ; ein Alken der allgemeinen Formel $R^1R^2C=CR^3R^4$; oder ein Alkin der allgemeinen Formel $R^1C=CR^2$; wobei R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten, wahlweise teilweise oder vollständig fluorinierten Alkyl-, Aminoalkyl-, Alkoxyalkyl-, Hydroxialkyl-, Phosphinoalkyl- oder Arylrest mit einem bis 20 Kohlenstoffatomen bedeuten; ausgenommen Triphenylphosphino-Kupfer(I)formiat und 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan-Kupfer(I)formiat; werden zur Abscheidung von metallischem Kupfer zersetzt.

WO 2005/058789 A2

Kupfer(I)formiatkomplexe

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft Kupfer(I)formiatkomplexe. Kupferkomplexe werden aufgrund ihrer Eigenschaft, unter Abscheidung metallischen Kupfers zu zerfallen, beispielsweise zur Abscheidung von Kupferleiterbahnen mittels Abscheidung aus der Gasphase („chemical vapour deposition“, kurz „CVD“) oder aus einer Lösung („Spin-coating“-Verfahren) in der Mikroelektronik verwendet. Derartige Abscheideverfahren
- 10 können alternativ zum üblichen sogenannten „Sputtern“ von Kupfer (ein Verfahren zur „physical vapour deposition“, kurz „PVD“, bei dem keine Stoffumwandlung stattfindet) oder auch zum Aufbringen von Kupferkeimen, die zu einer verbesserten Abscheidung und Haftung anschließend aufgesputterter Kupferschichten führen, eingesetzt werden.
- 15 T.T. Kodas und M.J. Hambden-Smith geben in „The Chemistry of Metal CVD“ (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 1994, ISBN 3-527-29071-0), auf Seiten 239-302 einen Überblick über bekannte CVD-Verfahren zur Abscheidung von Kupfer und über gängige Einsatzstoffe dafür. Dies sind insbesondere Kupfer(II)- β -diketonat-Komplexe, Kupfer(I)- β -diketonat-Komplexe, Kupfer(I)- β -ketimid-Komplexe, Kupfer(I)- β -diimid-Komplexe, Kupfer(I)-cyclopentadien-Komplexe und Kupferalkoxide. Am häufigsten werden aufgrund ihrer Stabilität, Handhabbarkeit, Verfügbarkeit und ihrem Preis die Diketonate verwendet, deren größter Nachteil ihre vergleichsweise niedrige Kupferausbeute ist, die ohne Einsatz zusätzlicher Reduktionsmittel bei höchstens 50 % liegt. Ein alternatives Verfahren zur Kupferabscheidung, das sogenannte Spin-coating oder
- 20 Spin-on-Verfahren, bei dem eine Lösung einer nicht verdampfbaren, aber zersetzbaren Kupferverbindung oder eine Kupferdispersion auf ein sich drehendes Substrat aufgebracht wird, sich durch die Drehung verteilt, und so ein gleichmäßiger Kupferfilm abgeschieden wird, beschreiben beispielsweise D.K. Sohn, S.C. Park, S.W. Kang und B.T. Ahn in J. Electrochem. Soc. 144 (1977) 3592-3596.
- 25 Es sind allgemein Kupferverbindungen oder Kupferkomplexe mit Carboxylaten oder auch Alkoxilaten bekannt, die auch zur Abscheidung von metallischem Kupfer verwendet werden können. F.A. Cotton, E.V. Dikarev und M.A. Terukhina beschreiben in Inorg. Chem. 39 (2000) 6072-6079 Kupfer(I)- und Kupfer(II)-trifluoracetat. Kupfer(I)-trifluoracetat ist sublimierbar und wäre daher prinzipiell als Einsatzstoff zur CVD geeignet. E. Iljina, A. Korjeva, N. Kuzmina, S. Troyanov, K. Dunaeva und L. Martynenko offenbaren in Mater. Sci. Eng. B18 (1993) 234-236 die Darstellung und die Kristallstruktur des flüchtigen Kupfer(II)pivalats. S. A. Krupoder, V.S. Danilovich, A.O. Miller und G.G. Furin berichten in J. Fluorine Chem. 73 (1995) 13-15 über die Synthese von und
- 30 thermogravimetrische Untersuchungen an flüchtigen Kupfer(II)bis(trifluoracetat)-Komplexen. M.E. Gross beschreibt in J. Electrochem. Soc. 138 (8) (1991) 2422-2426 (teil)fluorierte Kupfer(I)alkoxide und vergleicht ihre Flüchtigkeit mit (Cyclopentadi-
- 35
- 40

nyl)(triethylphosphino)Kupfer(I) und Carbonyl-Kupfer(I)tert.-butoxid sowie dem technisch gängigsten CVD-Einsatzstoff, Bis(hexafluoracetylacetonaat)Kupfer(II).

CN 12 40 689 A offenbart die Herstellung außerordentlich feinen Kupferpulvers durch Thermolyse von Carboxylaten. JP 06/184 749 lehrt die Herstellung von Kupferfilmen durch Zersetzung von tert.-Butoxikupfercarbonyl. WO 01/13 426 A1 beschreibt die Verwendung von Kupfer(II)-bis-(2-ethylhexanoat), Kupfer(II) (2-ethylhexanoat)isopropoxid und Kupfer(II)(2-ethylhexanoat)methoxietoxid zur Kupferabscheidung.

DE 41 38 722 A1 offenbart ein Verfahren zur Verdampfung von Kupfer(II)tetramethylheptandionat mit Hilfe von Benzylalkohol. EP 976 847 A2 lehrt die Erzeugung eines Kupferfilms aus Kupfer(II)bis(2-ethylhexanoat). DE 39 22 233 A1 beschreibt die Erzeugung von Kupfer-Leiterbahnen aus Kupfer(II)carboxylaten durch Laserbestrahlung.

WO 01/94 291 A1 offenbart Kupfer(II) Komplexe des Typs Cu(OCCF₃R¹CH₂NHR²)₂ mit R¹ = Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Perfluoralkyl und R² = C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alken, das wahlweise auch durch Fluor, Alkoxi- oder Alkylaminogruppen substituiert sein kann, und ihre Verwendung zur Abscheidung von Kupferfilmen. Die ältere deutsche Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen DE 10325243.6 (angemeldet am 03.06.2003) beschreibt die Abscheidung von Kupferschichten auf Substraten durch Inkontaktbringen des Substrats mit einer Verbindung aus Kupfer(II)formiat und Alkoxi-alkylaminen der Formel R¹O(CH₂)_nCHR²NH₂, wobei R¹ Methyl oder Ethyl, R² Wasserstoff oder Methyl bedeuten und n für 1, 2, 3, oder 4 steht. K. Köhler, J. Eichhorn, F. Meyer und D. Vidovic berichten in Organometallics 22 (2003) 4426-4432 über Di-Kupfer(I)oxalatkomplexe mit Alkin- der Alkenliganden und deren Verwendung zur Kupferabscheidung aus Lösung mittels spin-coating oder durch Aufsprühen einer Lösung unter Zersetzung („aerosol assisted CVD“ oder kurz „AACVD“).

Es sind auch spezifisch Kupfer(II)formiate und die Abscheidung von metallischem Kupfer durch Zersetzung solcher Verbindungen bekannt. J.-K Kim, S.-K. Park und C. Lee beschreiben in J. Korean Phys. Soc. 35(5) (1999) 426-430 die Verwendung von Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat zur Erzeugung von Mikrostrukturen durch laserinduzierte Kupferabscheidung. M.-J. Mouche, J.-L. Mermet, C. Mathon und R. Cimard berichten in Adv. Sci. Technol. (Adv. Inorg. Films and Coatings) 5 (1995) 231-238 wie auch M.-J. Mouche, L. Mermet, M. Romand und M. Charbonnier in Thin Solid Films 262 (1995) 1-6 über die Verwendung von Kupfer(II)formiathydrat als Einsatzstoff für CVD in einem Trägergas. R. Padiyath, M. David und S.V. Babu beschreiben in Metallized Plastics 2 (1991) 113-120 über die Erzeugung von Kupferfilmen aus Kupfer(II)formiat in einem Wasserstoffplasma. R. Padiyath, J. Seth, S.V. Babu und L.J. Matienzo berichten in J. Appl. Phys. 73(5) (1993) 2326-2332 über die Abscheidung von Kupfer auf Silizium und die Bildung von Kupfersilizid durch Aufbringung von Kupferformiat und Reduktion in einem Wasserstoffplasma. J.-K. Kim und C. Lee berichteten im Januar 1999 auf der SPIE Conference on Laser Applications in Microelectronic and Optoelectronic Manufacturing IV, San Jose, Kalifornien, USA (vgl. Proceedings SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. 3618 (1999) 378-385) über die Erzeugung von Kupferfilmen aus Kupfer(II)formiat durch

Bestrahlung mit einem Argonlaser. EP 1 077 084 A2 offenbart im dortigem Beispiel 24 die Abscheidung von Kupfer auf Mordenit durch thermische Zersetzung von Kupferformiat. EP 368 231 A2 beschreibt die Abscheidung von Kupfer durch Thermolyse von Kupfer(II)formiat auf Harz-Formteilen. Im Verfahren von US 5 141 602 A wird Kupfer 5 durch Zersetzung von Kupfer(II)formiat mittels Laserbestrahlung abgeschieden und im Verfahren von JP 11/193 461 A wiederum durch thermische Zersetzung.

A. Keller und F. Körösy berichten in Nature 162 (1948) 580-582 über die Zersetzung von Kupfer(I)formiat, das sie als CuHCOO beschreiben und durch vorsichtige Zersetzung 10 von Kupfer(II)formiat herstellen, zu Kupfer, Kohlendioxid und Wasserstoff beim Erhitzen auf 105 °C. D.A. Edwards und R. Richards beschreiben in J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1973, 2463-2468 die Synthese von Kupfer(I)formiat durch Umsetzung von Kupfer(II)formiat mit metallischem Kupfer in Ameisensäure. Kupfer(I)formate sind ansonsten vor allem in Form ligandenstabilisierter Komplexe bekannt, üblicherweise des 15 Typs $L_nCu(HCOO)$, wobei L_n entweder einen mindestens zweizähnigen Liganden L ($n = 1$) oder ($n = 2, 3$ oder 4) 2, 3 oder 4 mindestens einzähnige Liganden L darstellt. B. Beguin, B. Denise und R.P.A. Sneeden beschreiben in J. Organomet. Chem. 208 (1981) C18-C20 den Kupfer(I)formiatkomplex $(PPh_3)_2Cu(HCOO)$, der aus $[HCuPPh_3]_6$, PPh_3 und CO_2 hergestellt wird. N. Marisch, A. Camus und G. Nardin berichten in J. 20 Organomet. Chem. 239 (1982) 429-437 über die Kristallstruktur von $(PPh_3)_2Cu(HCOO)$ und seine Pyrolyse bei 200 °C, wobei er im wesentlichen zu Kupfer, CO_2 und PPh_3 zerfällt. C. Bianchini, C.A. Ghilardi, A. Meli, S. Midollini und A. Orlandini beschreiben in J. Organomet. Chem. 248 (1983) C13-C16 die Synthese und die Struktur von 25 (triphos) $Cu(HCOO)$ mit triphos = 1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethan. Hergestellt wird dieser Komplex durch Umsetzung von (triphos) $Cu(BH)_4$ mit CO_2 . G. Doyle, K.A. Eriksen, M. Modrick und G. Ansell berichten in Organometallics 1 (1982) 1613-1618 über die Synthese des Komplexsalzes $[(tmeda)Cu_2(CO)(HCOO)]^+ [BPh_4]^-$ ($tmeda = N,N,N',N'$ -Tetramethylethylendiamin, Ph = Phenyl) aus tmeda, Kupfer(I)oxid, Kohlenmonoxid, Ameisensäure und Natriumtetraphenylboranat. Alle diese Kupfer(I)formate 30 sind in kleinsten Mengen zu rein wissenschaftlichen Zwecken hergestellte Verbindungen, deren Zersetzung zum Zwecke der Kupferabscheidung allein schon aufgrund der umständlichen Herstellung aus wirtschaftlichen Gründen nie in Rede stand.

Es besteht weiterhin Bedarf an Kupferverbindungen, die zur Verwendung als Einsatzstoff 35 zur Abscheidung von metallischem Kupfer mittels CVD besser geeignet sind als bekannte Verbindungen. Wesentliche Anforderungen sind ein hoher Kupfergehalt, leichte Zugänglichkeit, geringe Kosten, hohe Stabilität bei Handhabung und Lagerung, jedoch leichter Zerfall während der Beschichtung des Substrats, wobei jedoch neben Kupfer keine nicht flüchtigen Verunreinigungen entstehen sollen, da diese auf dem 40 Substrat abgeschieden würden. Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, derartige Kupferverbindungen und Verfahren zu ihrer Herstellung und zur Abscheidung von Kupfer durch ihre Zersetzung zu finden.

Demgemäß wurden Kupfer(I)formiatkomplexe der allgemeinen Formel $L_nCu(HCOO) \cdot x HCOOH$ gefunden, wobei x eine Zahl von 0 bis 10 ist, n 1, 2, 3 oder 4 beträgt und die n Liganden L unabhängig voneinander jeweils einen der folgenden Liganden bedeuten:

5

- ein Phosphan der Formel $R^1R^2R^3P$;
 - ein Phosphit der Formel $(R^1O)(R^2O)(R^3O)P$;
 - ein Isocyanid der Formel R^1-NC ;
 - ein Alken der allgemeinen Formel $R^1R^2C=CR^3R^4$; oder
 - 10 - ein Alkin der allgemeinen Formel $R^1C\equiv CR^2$;
- wobei R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten, wahlweise teilweise oder vollständig fluorierten Alkyl-, Aminoalkyl-, Alkyoxalkyl-, Hydroxialkyl-, Phosphinoalkyl- oder Arylrest mit einem bis 20 Kohlenstoffatomen bedeuten;

15

ausgenommen Triphenylphosphin und 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan.

Ferner wurden Verfahren zur Herstellung dieser erfindungsgemäßen Kupfer(I)formiatkomplexe gefunden, ein Verfahren zur Herstellung des Ausgangsstoffs Kupfer(I)formiat 20 für eines dieser Verfahren, und Verfahren zur Abscheidung von Kupfer durch Zersetzung der erfindungsgemäßen Kupfer(I)formiatkomplexe.

Die erfindungsgemäßen Kupfer(I)formiatkomplexe haben die allgemeine Formel $L_nCu(HCOO) \cdot x HCOOH$. Derartige Kupfer(I)formiatkomplexe können auch als polynukleare Komplexe vorliegen, formal also als Oligomere $[L_nCu(HCOO) \cdot x HCOOH]_m$, wobei m eine ganze Zahl und mindestens 2 ist. Ob die erfindungsgemäßen Komplexe sich zu polynuklearen Komplexen zusammenlagern, hängt im wesentlichen vom Ligand L ab.

30 Die Zahl x in der obigen allgemeinen Formel ist eine Zahl, die gleich Null sein kann, jedoch typischerweise im Allgemeinen mindestens 0,1, in bevorzugter Form mindestens 0,5 und in besonders bevorzugter Form mindestens 1 sowie im Allgemeinen höchstens 10, in bevorzugter Form höchstens 5 und in besonders bevorzugter Form höchstens 2 beträgt. In ganz besonders bevorzugter Form beträgt x 1

35

In der allgemeinen Formel bedeutet n 1, 2, 3 oder 4. Vorzugsweise bedeutet n 2 oder 3.

40 L bedeutet einen der folgenden Liganden, die, wenn n größer als 1 ist, unabhängig voneinander gewählt werden:

- ein Phosphan der Formel $R^1R^2R^3P$;
 - ein Phosphit der Formel $(R^1O)(R^2O)(R^3O)P$;
- 5 - ein Isocyanid der Formel R^1-NC ;
- ein Alken der allgemeinen Formel $R^1R^2C=CR^3R^4$; oder
 - ein Alkin der allgemeinen Formel $R^1C\equiv CR^2$;
- 10 wobei R^1 , R^2 , R^3 und R^4 jeweils unabhängig voneinander bedeuten:
- Wasserstoff oder
- 15 einen linearen oder verzweigten, wahlweise teilweise oder vollständig fluorierten Alkyl-, Aminoalkyl-, Alkoxialkyl-, Hydroxialkyl-, Phosphinoalkyl- oder Arylrest mit einem bis 20 Kohlenstoffatomen.
- Beispiele derartiger linearer oder verzweigter Alkylreste sind die Methyl-, Ethyl-, n-
20 Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, und 2-Ethylhexyl-
Reste, die isomeren Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl, Decyl-, Undecyl oder Do-
decylreste und die cyclischen Alkylreste wie etwa Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl-,
Cyclohexyl-, Cycloheptyl-, Cyclooctyl- und Bicyclononylreste, die auch Alkylsubsti-
tuenten tragen können. Statt mit Wasserstoff können die Kohlenstoffatome auch ande-
re Substituenten tragen, beispielsweise Halogensubstituenten, insbesondere Fluor.
25 Zwei oder mehr der Reste können auch ein geschlossenes Ringsystem bilden, das
auch ungesättigt sein kann. Ein Beispiel für einen derartigen Liganden L ist Cyclopen-
tadienyl, das formal ein Olefin $R^1R^2C=CR^3R^4$ ist.
- 30 Beispiele solcher Aminoalkyl-, Alkoxialkyl-, Hydroxialkyl-, und Phosphinoalkylreste sind
die mit einer oder mehreren Aminogruppen, Alkylaminogruppen, Alkoxygruppen,
Hydroxigruppen, Phosphinoalkyl und/oder Alkylphospinoalkylresten substituierten ge-
nannten Alkylreste.
- 35 Beispiele solcher Arylreste sind Phenyl- und Naphthylreste, die auch mit den genann-
ten Alkyl-, Aminoalkyl-, Alkoxialkyl-, Hydroxialkyl-, und Phosphinoalkylresten substitu-
iert sein können.
- Vorzugsweise sind die Liganden L unabhängig voneinander jeweils ein Phosphan der
40 Formel $R^1R^2R^3P$; ein Phosphit der Formel $(R^1O)(R^2O)(R^3O)P$ oder ein Isocyanid der
Formel R^1-NC .

Bevorzugte Reste Rⁿ (n = 1, 2, oder 3) sind die Methyl-, Ethyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, tert.-Butyl-, Cyclopentyl- und Cyclohexylreste.

Besonders bevorzugte Liganden sind die Trialkylphosphinreste wie Trimethylphosphin,

- 5 Triethylphosphin, Tri-iso-propylphosphin, Tri-n-butylphosphin, Tri-iso-butylphosphin, Tricyclopentylphosphin, die Trialkylphosphitreste wie Trimethoxiphosphin, Triethoxyphosphin, Tri-iso-propoxiphosphin und Tri(2,2,2-Trifluorethoxi)phosphin und die Alkylisocyanide wie iso-Propylisocyanid, n-Butylisocyanid, tert.-Butylisocyanid und Cyclohexylisocyanid. Tri-n-butylphosphin ist ein ganz besonders bevorzugter Ligand.

10

Triphenylphosphin und 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan sind aus der allgemeinen Formel der erfindungsgemäßen Kupfer(I)formiatkomplexe ausgenommen.

Es wurden drei Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kup-

15 fer(I)formiatkomplexe gefunden.

Das erste derartige erfindungsgemäße Verfahren geht von Kupfer(I)formiat aus. Ver-

fahren zur Herstellung von Kupfer(I)formiat sind bekannt. Kupfer(I)formiat wird dabei in einem trockenen, inerten Lösungsmittel durch Zugabe der gewünschten stöchiometri-

- 20 schen Menge des oder der Liganden L zu den erfindungsgemäßen Kupfer(I)formiat- komplexen umgesetzt. Als inertes Lösungsmittel sind alle inerten Lösungsmittel geeig- net. Insbesondere sind aprotische polare Lösungsmittel geeignet. Beispiele geeigneter Lösungsmittel sind Ether wie etwa Diethylether, Dipropylether, Dibutylether, Tetra-

hydrofuran, tert-Butylmethylether oder tert.-Butylethylether und halogenierte, insbeson-

- 25 dere chlorierte Alkanlösungenmittel wie Methylchlorid und Chloroform. Bevorzugt werden Tetrahydrofuran oder Methylchlorid verwendet. Zur Durchführung der Um- setzung wird bequemerweise das Kupfer(I)formiat in Lösung oder als Suspension vor-

gelegt und eine Lösung von n Moläquivalenten des oder der Liganden unter Röhren

- 30 zugegeben. Der Kupfer(I)formiatkomplex wird anschließend gewonnen, beispielsweise durch Kristallisation, wahlweise auch durch Entfernen des Lösungsmittels, etwa durch Abdampfen im Vakuum oder durch Kristallisation nach teilweisem Entfernen des Lö-

sungsmittels. Komplexe, die nach diesem Verfahren hergestellt werden, enthalten in

der Regel keine von Ameisensäure (x = 0), falls gewünscht, kann jedoch eine entspre-

chende Menge Ameisensäure bei der Synthese zugesetzt werden.

35

Es wurde im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Kupfer(I)formiatkomplexe gefunden, bei dem das wenig stabile ligandenfreie Kupfer(I)formiat nicht isoliert und als Substanz gehandhabt werden muss.

Bei diesem Verfahren wird wasserfreies Kupfer(II)formiat mit metallischem Kupfer (üb-

- 40 licherweise in stöchiometrischem Überschuss eingesetzt, beispielsweise als Draht, Dispersion, Granalien oder Folie) und einem Moläquivalent Ameisensäure umgesetzt, wahlweise in einem inerten Lösungsmittel. Als inertes Lösungsmittel sind alle inerten

Lösungsmittel geeignet, insbesondere aprotische polare Lösungsmittel. Beispiele geeigneter Lösungsmittel sind Ether wie etwa Diethylether, Dipropylether, Dibutylether, Tetrahydrofuran, tert-Butylmethylether oder tert.-Butylethylether, halogenierte, insbesondere chlorierte Alkanlösungsmittel wie Methylenchlorid und Chloroform und Acetonitril. Bevorzugt wird Acetonitril verwendet. Die Reaktionsmischung wird reagieren gelassen, bis die Umsetzung beendet ist, was im Allgemeinen nach mindestens einer Stunde, vorzugsweise mindestens 2 Stunden und in besonders bevorzugter Form nach mindestens 4 Stunden Reaktionsdauer sowie im Allgemeinen nach höchstens 48 Stunden, vorzugsweise nach höchstens 36 Stunden und in besonders bevorzugter Form nach höchstens 30 Stunden Reaktionsdauer der Fall ist. Anschließend wird der gewünschte Ligand L in der gewünschten stöchiometrischen Menge zugegeben und die Reaktionsmischung bis zum Abschluß der Komplexbildung weiter reagieren gelassen. Im Allgemeinen ist die Komplexbildung nach mindestens fünf Minuten, vorzugsweise mindestens 10 Minuten und in besonders bevorzugter Form nach mindestens 30 Minuten Reaktionsdauer sowie im Allgemeinen nach höchstens 6 Stunden, vorzugsweise nach höchstens 4 Stunden und in besonders bevorzugter Form nach höchstens 2 Stunden beendet. Anschließend wird der Feststoff (im wesentlichen unumgesetztes Kupfer) abgetrennt, das Lösungsmittel entfernt und so das Produkt gewonnen. Bei dieser Form der Herstellung der erfindungsgemäßen Kupfer(I)formiatkomplexe enthält der hergestellte Komplex Ameisensäure, deren Menge sich dem gewählten Liganden L und seinem Anteil n gemäß einstellt.

Ferner können manche der erfindungsgemäßen Kupfer(I)formiatkomplexe $L_nC(HCOO)$, nämlich die, deren Halogenidanaloga, insbesondere Chloridanaloga L_nCuX mit X = Halogenid, z. B. Cl, bekannt sind, durch Umsetzung dieser Halogenidkomplexe mit Ameisensäure und einer Base hergestellt werden. Dazu wird der Halogenidkomplex in einem Lösungsmittel mit der gewünschten stöchiometrischen Menge Ameisensäure versetzt. Die stöchiometrische Menge Ameisensäure ist mindestens so hoch wie die Menge des Halogenidkomplexes. Wenn ein Ameisensäure enthaltender erfindungsgemäßer Kupfer(I)komplex (d.h. mit $x > 0$) hergestellt werden soll, wird die stöchiometrische Menge Ameisensäure entsprechend gewählt. Als inertes Lösungsmittel sind insbesondere alle solchen inerten Lösungsmittel geeignet, in denen entweder das aus Base und Halogenid gebildete Nebenprodukt besser löslich ist als der Kupfer(I)formiatkomplex, oder umgekehrt. Insbesondere sind aprotische polare Lösungsmittel geeignet. Beispiele geeigneter Lösungsmittel sind Ether wie etwa Diethylether, Dipropylether, Dibutylether, Tetrahydrofuran, tert-Butylmethylether oder tert.-Butylethylether und halogenierte, insbesondere chlorierte Alkanlösungsmittel wie Methylenchlorid und Chloroform. Bevorzugt wird ein Ether, insbesondere tert-Butylmethylether verwendet; in diesen Fällen wird zumeist der Kupfer(I)formiatkomplex besser gelöst als das Nebenprodukt. Im Allgemeinen ist der Austausch des Halogenids gegen Formiat nach mindestens fünf Minuten, vorzugsweise mindestens 10 Minuten und in besonders bevorzugter Form nach mindestens 30 Minuten Reaktionsdauer so-

wie im Allgemeinen nach höchstens 6 Stunden, vorzugsweise nach höchstens 4 Stunden und in besonders bevorzugter Form nach höchstens 2 Stunden beendet. Das Halogenid wird nun durch Zugabe einer Base gefällt. Als Basen eignen sich insbesondere primäre, sekundäre oder tertiäre Amine, beispielsweise und vorzugsweise Triethylamin. Die Reaktionsmischung wird nach Basenzugabe weiter reagieren gelassen, im Allgemeinen für mindestens eine Stunde, vorzugsweise mindestens 2 Stunden und in besonders bevorzugter Form mindestens 4 Stunden Reaktionsdauer sowie im Allgemeinen höchstens 12 Stunden, vorzugsweise höchstens 8 Stunden und in besonders bevorzugter Form höchstens 6 Stunden. Anschließend werden Produkt und Nebenprodukt getrennt. Ist das Produkt im verwendeten Lösungsmittel besser löslich als das Nebenprodukt, wird abfiltriert und anschließend wird das Lösungsmittel entfernt. Der getrocknete Rückstand kann zur weiteren Reinigung in einem Extraktionsmittel aufgenommen, und dieses anschließend wiederum vom Feststoff befreit werden. Als Extraktionsmittel eignen sich alle Lösungsmittel, in denen zwar der erfindungsgemäße Kupfer(I)formiatkomplex, nicht jedoch das als Nebenprodukt gebildete Umsetzungsprodukt von Halogenwasserstoff mit der Base löslich ist. Insbesondere sind aprotische unpolare oder wenig polare Lösungsmittel geeignet. Beispiele geeigneter Lösungsmittel sind Alkane oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie etwa Pentan, Hexan, Benzin, Petroleum, Benzol oder Toluol. Bevorzugt wird Hexan verwendet. Das Extraktionsmittel wird im Anschluss an die Entfernung von Feststoffen entfernt und so das Produkt gewonnen. Ist dagegen das Produkt im gewählten Lösungsmittel schlechter löslich als das Nebenprodukt, wird es abfiltriert, falls nötig nach Einengen des Lösungsmittels.

Auf die gleiche Weise kann auch ligandenfreies Kupfer(I)formiat aus Kupfer(I)-halogenid, insbesondere Kupfer(I)chlorid, durch dessen Umsetzung mit Ameisensäure und einer Base gewonnen werden.

Die Reaktionstemperatur bei diesen Umsetzungen und auch die bei der Entfernung des Lösungsmittels angewandte Temperatur sollte so hoch sein, dass die Umsetzung oder Lösungsmittelentfernung in befriedigender Geschwindigkeit abläuft, jedoch nicht so hoch, dass die Zersetzung des Kupfer(I)formiats beginnt. Im Allgemeinen wird eine Temperatur von mindestens -20 °C, vorzugsweise mindestens 0 °C und in besonders bevorzugter Weise mindestens 10 °C sowie im Allgemeinen höchstens 80 °C, vorzugsweise höchstens 60 °C und in besonders bevorzugter Weise höchstens 40 °C eingestellt. Es kann meist problemlos bei Raumtemperatur, also im Bereich von 20 °C bis 25 °C gearbeitet werden, die Lösungsmittelentfernung ist gegebenenfalls unter verminderter Druck durchzuführen, um befriedigende Geschwindigkeiten zu erreichen.

In allen Fällen werden die Synthesen bevorzugt unter Ausschluss von Luft, insbesondere Sauerstoff durchgeführt. Es wird mit üblichen Schutzgastechniken gearbeitet. Als

Schutzgas eignen sich übliche Inertgase, insbesondere Stickstoff oder Argon. Ebenso bevorzugt wird so weit wie möglich in wasserfreier Umgebung gearbeitet.

- Die erfindungsgemäßen Kupfer(I)formiatkomplexe werden durch bekannte Verfahren
5 wie CVD, AACVD oder spin-coating auf Substrate aufgebracht und dabei oder danach thermisch unter Kupferabscheidung zersetzt. Dabei entstehen geschlossene Kupferfilme. Bei der AACVD und beim Spin-Coating werden die erfindungsgemäßen Kupfer(I)formiatkomplexe vorzugsweise in Form einer Lösung in einem inerten Lösungsmittel verwendet. Als inertes Lösungsmittel sind alle Lösungsmittel geeignet, in denen sich
10 der verwendete erfindungsgemäße Kupfer(I)formiatkomplex ausreichend löst und die unter den angewendeten Bedingungen auch gegenüber dem Substrat inert sind. Sie sollten auch möglichst leicht verdampfbar und so einfach entfernbare sein. Beispiele geeigneter Lösungsmittel sind polare oder unpolare aprotische Lösungsmittel wie etwa Ether wie Diethylether, Dipropylether, Dibutylether, Tetrahydrofuran, tert-Butylmethyl-
15 ether oder tert.-Butylethylether und halogenierte, insbesondere chlorierte Alkanlösungsmitte wie Methylchlorid und Chloroform, Alkane und aromatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Benzin, Petroleum, Benzol oder Toluol. Die Konzentration der Lösung an Formiatkomplex wird so gewählt, dass die Viskosität der Lösung eine einfache Handhabung erlaubt und dass gleichmäßige Kupferfilme entstehen. Im Allgemeinen wird eine Lösung verwendet, die mindestens 0,5 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 3 Gew.-% und in besonders bevorzugter Form mindestens 5 Gew.-% sowie im Allgemeinen höchstens 40 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 30 Gew.-% und in besonders bevorzugter Form höchstens 20 Gew.-% des Kupfer(I)formiatkomplexes enthält.
25 Zur Aufbringung mittels AACVD wird üblicherweise der Komplex oder eine Lösung des Komplexes auf das geheizte Substrat gesprührt oder das besprühte Substrat anschließend auf Zersetzungstemperatur geheizt. Zur Aufbringung mittels Spin-Coating wird üblicherweise der Komplex oder eine Lösung des Komplexes auf das sich drehende Substrat aufgebracht, so dass durch die Fliehkraft eine gleichmäßige Schicht der Flüssigkeit erzeugt wird. Das Substrat wird während des Aufbringens oder anschließend auf die Zersetzungstemperatur geheizt.
30 Zur Abscheidung einer Kupferschicht auf einem Substrat durch Zersetzung eines erfindungsgemäßen Kupfer(I)formiatkomplexes wird das Substrat während der Aufbringung des Komplexes oder unmittelbar danach auf eine Temperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur des Komplexes erwärmt. Im allgemeinen wird auf eine Temperatur von mindestens 80 °C, vorzugsweise mindestens 100 °C und in besonders bevorzugter Form mindestens 105 °C sowie im Allgemeinen höchstens 300 °C, vorzugsweise
35 höchstens 280 °C und in besonders bevorzugter Form höchstens 250 °C erwärmt.
40

Beispiele**Beispiel 1: Herstellung von Kupfer(I)formiat**

- 5 Zu einer Suspension von 1,98 g Kupfer(I)chlorid CuCl (20 mMol) in 40 ml trockenem Methylenchlorid wurde unter Rühren unter Stickstoff innerhalb von 5 Minuten bei Raumtemperatur eine Lösung von 0,92 g Ameisensäure (20 mMol) in 20 ml Methylenchlorid gegeben. Nach 10 Minuten wurden 2,02 g wasserfreies Triethylamin (20 mMol) zugegeben. Die Mischung wurde für weitere 4 Stunden gerührt, anschließend wurde der gebildete blassgrüne Niederschlag aus Kupfer(I)formiat über eine Umlauffilter abfiltriert und mit 20 ml Methylenchlorid gewaschen. Die Ausbeute betrug 95 Mol-%.
- 10

Beispiel 2: Herstellung der erfindungsgemäßen Komplexe aus Kupfer(I)formiat und Ligand

- Eine Lösung von n Äquivalenten des Liganden (1 Äquivalent zu je 8,3 mMol) wurde in 20 ml trockenem Methylenchlorid oder Tetrahydrofuran langsam unter Stickstoff zu einer gerührten Suspension von 8,3 mMol Kupfer(I)formiat in 20 ml Methylenchlorid oder THF gegeben. Nach jeweils etwa einer Stunde war das Kupfer(I)formiat vollständig gelöst. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man die Kupfer(I)formiatkomplexe als farblose Öle oder Feststoffe.
- 20

Beispiel 3: Herstellung der erfindungsgemäßen Komplexe aus Kupfer(I)chloridkomplexen

- Eine Lösung von 0,1 Mol eines Kupfer(I)chlorids der Formel L_nCuCl in 200 ml Methyl-tert.-butyl-ether wurde bei 0 °C unter Rühren mit 4,6 g (0,1 Mol) Ameisensäure versetzt und für eine Stunde weiter gerührt. Anschließend wurden 10,1 g (0,1 Mol) wasserfreies Triethylamin zugegeben und für 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel bei 40 °C im Vakuum entfernt und der feste Rückstand zweimal mit je 100 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden bei 40 °C im Vakuum vom Hexan befreit und so das Produkt gewonnen.
- 30

Beispiel 4: Herstellung eines erfindungsgemäßen Komplexes ohne Isolierung intermedial gebildeten Kupfer(I)formiats

- 1,53 g wasserfreies Kupfer(II)formiat Cu(HCOO)₂ (10 mMol), 1,6 g 98%ige Ameisensäure und 2,7 g Kupferfolie wurden für 24 Stunden unter Stickstoff in 60 ml wasserfreiem Acetonitril gerührt. Dabei bildete sich eine farblose Lösung über unumgesetztem festen Kupfer. 6,65 g Triethoxiphosphoran (40 mMol) wurden anschließend tropfenweise zugefügt. Die Reaktionsmischung wurde für eine weitere Stunde gerührt und anschlie-
- 40

ßend die Kupferfolie abfiltriert. Das Produkt $[(\text{H}_3\text{CH}_2\text{CO})_3\text{P}]_2\text{Cu}(\text{HCOO}) \cdot x \text{ HCOOH}$ wird durch Einengen des Filtrats als farblose Flüssigkeit gewonnen.

- Die nach diesen Methoden als Beispiele hergestellten Kupfer(I)formiatkomplexe
- 5 $\text{L}_n\text{Cu}(\text{HCOO}) \cdot x \text{ HCOOH}$ sind gemeinsam mit den chemischen Verschiebungen δ der Phosphinliganden im ^{31}P -NMR, und denjenigen der Formiatkohlenstoffe und -protonen im ^{13}C -NMR- und ^1H -NMR in der folgenden Tabelle zusammengestellt

Tabelle

10

Ligand L	n	hergestellt nach Bsp.	Aggregatzustand	^{31}P -NMR δ [ppm]	^{13}C -NMR δ [ppm]	^1H -NMR δ [ppm]
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{P}$	2	2, 3	flüssig	-45,7	166,7	8,4
$(\text{H}_3\text{CH}_2\text{C})_3\text{P}$	2	2, 3	flüssig	-12,2	165,4	8,3
	3	2, 3	flüssig	-14,4	164,3	8,5
$[(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC}]_3\text{P}$	2	2, 3	flüssig	22,1	167,2	8,3
$(\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C})_3\text{P}$	2	2, 3	flüssig	-25	165,7	8,4
	3	2, 3	fest	-22	166,8	8,5
$[(\text{H}_3\text{C})_2\text{HCH}_2\text{C}]_3\text{P}$	2	2, 3	flüssig	-28,5	164,1	8,2
$(\text{C}_5\text{H}_9)_3\text{P}$	2	2, 3	fest	8,3	164,7	8,2
	3	2, 3	fest	9,6	165,2	8,3
$(\text{H}_3\text{CO})_3\text{P}$	2	2, 3	flüssig	126,5	167,3	8,6
	3	2, 3	flüssig	-126,9	167	8,6
$(\text{H}_3\text{CH}_2\text{CO})_3\text{P}$	2	2, 3, 4	flüssig	122,9	166,6	8,4
	3	2, 3	fest	117,9	165,8	8,5
$[(\text{H}_3\text{C})_2\text{HCO}]_3\text{P}$	2	2, 3	fest	117	169	8,2
	3	2, 3	fest	121,6	168,5	8,3
$(\text{F}_3\text{CH}_2\text{CO})_3\text{P}$	2	2, 3	flüssig	119,8	159,5	8,1
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	2	2, 3	fest	-3,3	169,2	8,5
$(\text{H}_3\text{C})_2\text{HC-NC}$	2	2	fest	-	140,5	8,2
$\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C-NC}$	2	2	fest	-	140,5	8,2
$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C-NC}$	2	2	fest	-	129	8,5
$\text{H}_{11}\text{C}_6\text{-NC}$	2	2	flüssig	-	152,4	8,6

Beispiel 5: Thermogravimetrische Untersuchung von $[(\text{H}_3\text{CH}_2\text{CO})_3\text{P}]_2\text{Cu}(\text{HCOO})$

- 15 Eine thermogravimetrische Untersuchung des Komplexes $[(\text{H}_3\text{CH}_2\text{CO})_3\text{P}]_2\text{Cu}(\text{HCOO})$ bestätigte, dass er wie berechnet zu 14,4 Gew.-% aus Kupfer und zu 85,6 Gew.-% aus organischen Bestandteilen besteht und zeigte, dass er beim Erwärmen auf Temperaturen von mindestens 150 °C exakt 85,6 % seines ursprünglichen Gewichts verliert. Dies bestätigt, dass der Komplex zu Kupfer und ansonsten unter diesen Bedingungen ausschließlich gasförmigen sonstigen Zerfallsprodukten zerfällt.

Beispiel 6: Abscheidung eines Kupferfilms

- Eine 10 %-ige Lösung von $[(\text{H}_3\text{CH}_2\text{CO})_3\text{P}]_2\text{Cu}(\text{HCOO})$ in Methylenechlorid wurde in einen auf 200 °C geheizten Glaskolben gesprührt. Es entstand ein Kupferfilm auf der Innenseite des Kolbens.

Beispiel 7: Abscheidung eines Kupferfilms

- 10 Die Innenwand eines Glaskolbens wurde mit einer 10 %-igen Lösung von $[(\text{H}_3\text{CH}_2\text{CO})_3\text{P}]_2\text{Cu}(\text{HCOO})$ in Methylenechlorid benetzt. Durch vorsichtiges Verdampfen des Lösungsmittels wurde ein dünner Film des Formiatkomplexes auf der Kolbeninnenwand erzeugt. Der Kolben wurde anschließend auf 200 °C erhitzt. Es entstand ein Kupferfilm auf der Innenseite des Kolbens.

Patentansprüche

1. Kupfer(I)formiatkomplexe der allgemeinen Formel $L_nCu(HCOO) \cdot x HCOOH$, wobei x eine Zahl von 0 bis 10 ist, n 1, 2, 3 oder 4 beträgt und die n Liganden L unabhängig voneinander jeweils einen der folgenden Liganden bedeuten:
 - ein Phosphan der Formel $R^1R^2R^3P$;
 - ein Phosphit der Formel $(R^1O)(R^2O)(R^3O)P$;
 - ein Isocyanid der Formel R^1-NC ;
 - ein Alken der allgemeinen Formel $R^1R^2C=CR^3R^4$; oder
 - ein Alkin der allgemeinen Formel $R^1C\equiv CR^2$;wobei R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten, wahlweise teilweise oder vollständig fluorierten Alkyl-, Amidoalkyl-, Alkyloxialkyl-, Hydroxialkyl-, Phosphinoalkyl- oder Arylrest mit einem bis 20 Kohlenstoffatomen bedeuten;
ausgenommen Triphenylphosphino-Kupfer(I)formiat und 1,1,1-Tris(diphenylphosphinomethyl)ethan-Kupfer(I)formiat.
- 20 2. Kupfer(I)formiatkomplexe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass n gleich 2 oder 3 ist.
3. Kupfer(I)formiatkomplexe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass L aus der von Trimethylphosphin, Triethylphosphin, Tri-iso-propylphosphin, Tri-n-butylphosphin, Tri-iso-butylphosphin, Tricyclopentylphosphin, Trimethoxiphosphin, Triethoxiphosphin, Tri-iso-propoxiphosphin, Tri(2,2,2-Trifluorethoxy)phosphin, iso-Propylisocyanid, n-Butylisocyanid, tert.-Butylisocyanid und Cyclohexylisocyanid gebildeten Gruppe gewählt wird.
- 30 4. Kupfer(I)formiatkomplexe nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass L Tri-n-butylphosphin ist.
5. Kupfer(I)formiatkomplexe nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass x gleich 1 ist.
- 35 6. Verfahren zur Herstellung der in den Ansprüchen 1 bis 5 definierten Kupfer(I)formiatkomplexe durch Umsetzung von Kupfer(I)formiat mit Ligand L und wahlweise Ameisensäure.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass man das Kupfer(I)formiat in einem ersten Schritt aus Kupfer(II)formiat, metallischem Kupfer und Ameisensäure gewinnt und es vor Zugabe des Liganden L nicht isoliert.
- 5 8. Verfahren zur Herstellung der in den Ansprüchen 1 bis 5 definierten Kupfer(I)formiatkomplexe durch Umsetzung eines Kupfer(I)halogenidkomplexes der Formel $L_nCu(I)X$, wobei X ein Halogenid ist und L sowie n die in Anspruch 1 definierten Bedeutungen haben, mit Ameisensäure und anschließend mit einer Base.
- 10 9. Verfahren zur Abscheidung metallischen Kupfers auf einem Substrat durch Aufbringung eines in den Ansprüchen 1 bis 5 definierten Kupfer(I)formiatkomplexes auf das Substrat und thermische Zersetzung des Kupfer(I)formiatkomplexes bei einer Temperatur von mindestens 80 °C.
- 15 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man den Kupfer(I)formiatkomplex aus der Gasphase abscheidet und gleichzeitig zersetzt.
- 20 11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man das Substrat mit einer Lösung des Kupfer(I)formiatkomplexes besprüht und diesen gleichzeitig oder anschließend zersetzt.
- 25 12. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Lösung des Kupfer(I)formiatkomplexes auf ein sich drehendes Substrat aufbringt und den Kupfer(I)formiatkomplex gleichzeitig oder anschließend zersetzt.